

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-326412

(43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
// H01L 21/20

(21)Application number : 04-132548

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO

(22)Date of filing : 25.05.1992

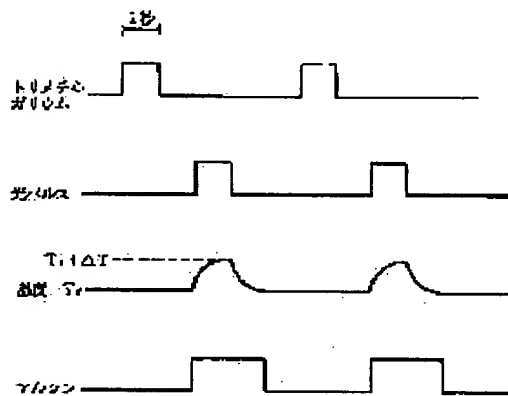
(72)Inventor : IWAI SOHACHI
AOYANAGI KATSUNOBU
MEGURO TAKASHI

(54) METHOD FOR FORMING COMPOUND THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for forming a compound thin film wherein the concentration of a carbon component is low, it does not contain any crystal defect and its quality is enhanced.

CONSTITUTION: Trimethylgallium (TMG) is supplied to a substrate for one second at about 500° C at which a monomolecular layer is saturated and adsorbed; it is saturated and adsorbed to the surface of the substrate. While the purge time of the TMG 2 is kept for one second, a light beam is applied for one second; the surface temperature of the substrate is raised to about 650° C. At this time, a carbon compound produced from the TMG 2 which has been adsorbed to the surface of the substrate is desorbed, the movement of atoms on the surface of a crystal is promoted and the production of a crystal defect is reduced. Simultaneously with the start of the irradiation with the light beam, arsine is supplied for two seconds. Then, while the purge time of the arsine is kept for one second, the surface temperature of the substrate is lowered to 500° C. In this manner, the crystal growth operation of a monomolecular layer by GaAs for one cycle is finished. When the operation is repeated for (n) times, (n) layers of GaAs layers can be formed.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-326412

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/205

// H 0 1 L 21/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9171-4M

審査請求 未請求 請求項の数6(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-132548

(22)出願日

平成4年(1992)5月25日

(71)出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72)発明者 岩井 荘八

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所

内

(72)発明者 青柳 克信

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所

内

(72)発明者 目黒 多加志

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所

内

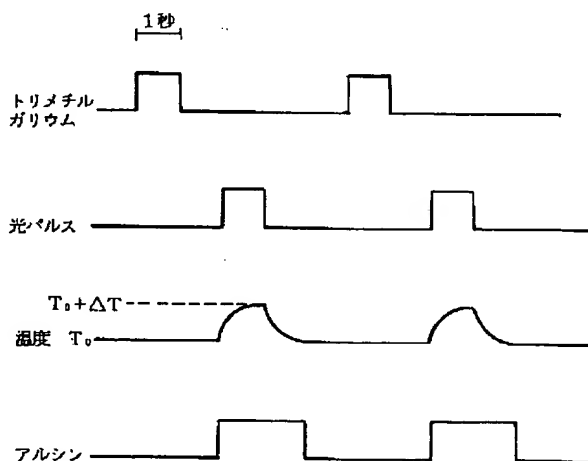
(74)代理人 弁理士 松永 孝義 (外1名)

(54)【発明の名称】 化合物薄膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 薄膜中の炭素成分濃度が低減化し、結晶欠陥のない品質が向上した化合物薄膜の形成方法を提供すること。

【構成】 基板上に一分子層飽和吸着が起こる約500℃でトリメチルガリウム(TMGe)を1秒間供給し、基板表面に飽和吸着させる。そして、1秒間のTMGe2のパーズ時間を置いて光ビームを1秒間照射して、基板の表面温度を650℃程度まで上昇させる。このとき基板表面に吸着されたTMGe2から生成する炭素化合物は脱離し、また、結晶表面の原子の動きが促進され結晶欠陥の生成が減少する。光ビームの照射開始と同時にアルシンを2秒間供給する。次いで、1秒間のアルシンのパーズ時間を置き、この間に基板表面の温度を500℃まで下降させる。この様にして一サイクルのGaAsの一分子層の結晶成長が終了する。この操作をn回繰り返すことによってn層のGaAs層を形成させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程を含むことを特徴とする化合物薄膜形成方法。

(a) 定常温度に加熱した基板上に第一原料化合物をパルス状にして供給し、第一原料化合物あるいはその分解物を一分子層で基板表面に飽和吸着させる工程、(b) 前記第一原料化合物を供給停止後、基板表面の温度を一定温度上昇させる工程、(c) 次に、前記第一原料化合物とは異なる第二原料化合物を基板上にパルス状にして供給し、飽和吸着している第一原料化合物あるいはその分解物からなる分子と反応させて一分子層の化合物薄膜を形成させる工程、(d) 基板の温度を初期の定常温度まで下降させる工程、(e) 前記(a)、(b)、

(c) および(d)の工程を複数回繰り返して、所要の厚みの化合物薄膜を形成させる工程。

【請求項2】 パルス状の光ビームの照射によって前記(b)工程の基板表面の温度を一定温度上昇させることを特徴とする請求項1記載の化合物薄膜形成方法。

【請求項3】 ヒーターによる照射によって前記(b)工程の基板表面の温度を一定温度上昇させることを特徴とする請求項1記載の化合物薄膜形成方法。

【請求項4】 第一原料化合物の供給による一分子層飽和吸着が形成された後、基板表面の温度上昇によって化合物薄膜形成に不要な分子の脱離を促進させることを特徴とする請求項1記載の化合物薄膜形成方法。

【請求項5】 基板表面の温度上昇によって第二原子化合物との反応を促進させ、化合物薄膜形成に不要な分子の脱離を促進させることを特徴とする請求項1記載の化合物薄膜形成方法。

【請求項6】 基板表面の温度上昇によって基板表面での原子の移動を促進させ、化合物薄膜形成時の結晶欠陥を減少させることを特徴とする請求項1記載の化合物薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、化合物薄膜形成方法に関し、特に原子層単位での膜厚制御が可能で、短時間の基板温度上昇によって高品質な化合物薄膜が得られる化合物薄膜形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、気相法による化合物半導体薄膜単結晶成長方法においては、通常、二種類以上の原料を同時に基板に供給し、反応させる方法が用いられてきた。例えば、有機金属化合物を原料に用いた気相成長法(MOVPE)によるGaAs薄膜の結晶成長方法において、ガリウム(Ga)の原料であるトリメチルガリウム(TMGa)とヒ素(As)の原料であるアルシン(AsH₃)とを同時に基板に供給して結晶成長を行う方法が用いられている。この場合、原料の供給量および供給時間を厳密に制御することによって、基板上の結晶の成

長膜厚の精密な制御が可能になってきた。

【0003】なかでも、近年原子層オーダーの膜厚の制御性を持つ成長方法が研究されており、その方法として単原子層制御結晶成長法(ALE法)がある。ALE法は薄膜を構成する原子を含む原料ガスを交互に基板に供給することが特徴である。例えば、GaAsの結晶成長方法においては、TMGaとアルシンを交互に供給する。適当な結晶成長条件の下では、TMGaの供給によって基板面上にモノメチルガリウム(MMG)などの一分子層吸着が実現され、続いて供給されるアルシンとの反応によってGaAsの一分子層が形成される。この場合、原料の供給量によらず原料ガス供給の一サイクル毎に一分子層の薄膜されるために、結晶の格子定数が分かっているれば、薄膜の膜厚は成長サイクル数によって精密に制御できる。

【0004】前記ALE法では、原料分子の一分子層の飽和吸着の性質等を利用した自動堆積停止機構が必要である。この自動堆積停止機構とは原料分子が基板上に一分子層からなる吸着層を形成した後は、続いて供給される原料分子は吸着分子により反発される性質等を利用して自動的に原料分子の堆積が一分子層で停止されるものである。

【0005】従って、この自動堆積停止機構が実現されるためには基板温度などの結晶成長条件の設定が重要である。例えば、TMGa一分子層のみの飽和吸着は基板の表面温度が約500℃である時に形成され、それ以上の温度になると多分子層が形成される度合が高くなる。従来の有機金属化合物を原料に用いたALE法では、結晶成長温度が低いために原料の分解によって生じる炭素成分が不純物として結晶中に取り込まれる量が多く、高濃度の正孔を持つP型半導体になり易い。そのために他の不純物の導入によるN型半導体の作製及びキャリア濃度の制御が困難であるのが大きな欠点となっており、半導体素子の作製等に対する障害になっている。

【0006】結晶中に不純物として取り込まれる炭素成分量を少なくする方法として、結晶成長時に基板全体の温度を700℃程度まで定常的に上げておく方法がある(Appl. Phys. Lett., Vol. 59, No. 19, P2397 4 November 1991)。しかし、この方法では結晶中の炭素は脱離しやすくなるが、基板温度が高過ぎるため多分子層からなる結晶が形成しやすくなり一分子層からなる薄膜形成のためには非常に厳密な原料の供給時間のコントロールが必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述のように有機金属化合物を原料に用いるALE法においては、原料分子を基板表面に吸着させ、表面での原料分子の反応を利用するために、分解反応で生じる炭素化合物が結晶表面に多く存在する。ALE法では一分子層飽和吸着を達成するための温度が通常の結晶成長温度に比較して低い

に、炭素化合物の脱離速度が遅くて基板表面に滞在する時間が長い。従って、ALE法で作られる結晶は、通常のMOVPE法で作られる結晶と比較して炭素濃度が大きいために、他の不純物を導入して電子あるいは正孔濃度の制御を行うことが困難である。

【0008】また、前記不具合をなくすために結晶成長温度を高くすると、多分子層ができ易くなる欠点がある。そこで、本発明の目的は、従来の単原子層制御結晶成長方法を改良して、結晶等の化合物薄膜中の炭素成分濃度が低減化し、結晶欠陥のない品質が向上した化合物薄膜の形成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は次の構成によって達成される。すなわち、下記の工程(a)～(e)を含む化合物薄膜形成方法である。

(a) 定常温度に加熱した基板の上に第一原料化合物をパルス状にして供給し、第一原料化合物あるいはその分解物を一分子層で基板表面に飽和吸着させる工程、(b) 前記第一原料化合物を供給停止後、基板表面の温度を一定温度上昇させる工程、(c) 次に、前記第一原料化合物とは異なる第二原料化合物を基板の上にパルス状にして供給し、飽和吸着している第一原料化合物あるいはその分解物からなる分子と反応させて一分子層の化合物薄膜を形成させる工程、(d) 基板の温度を初期の定常温度まで下降させる工程、(e) 前記(a)、(b)、

(c) および(d)の工程を複数回繰り返して、所要の厚みの化合物薄膜を形成させる工程。

【0010】ここで、前記(b)工程の基板表面の温度を一定温度上昇させる手段として、パルス状の光ビームの照射あるいはヒーターによる照射によって行うことができる。ヒーターを使用する場合は、基板の表面の近傍にオンオフ制御可能な電熱ヒーターを配置することもできる。

【0011】本発明の第一原料化合物としては、例えば、TMG(トリメチルガリウム)、TEG(トリエチルガリウム)、TMA(トリメチルアルミニウム)、TMI(トリチメルインジウム)などの第3族原子を含む原料を用い、第二原料化合物としては、AsH₃(アールシン)、PH₃(ホスフィン)等の第5族原子を含む原料を用いることができる。

【0012】また、本発明の化合物薄膜形成方法により、第一原料化合物の一分子層の飽和吸着が達成される定常温度は第一原料化合物により多少の差異はあり、それぞれ次の温度付近である。

TMG: 約500℃、TEG: 約350℃、

TMA: 約500℃、TMI: 約360℃

【0013】また、パルス状光ビームあるいはヒーターによる加熱による基板表面の温度上昇の例示としては約100℃～200℃の範囲である。この例示に限定されるものではない。なお、この基板表面の温度上昇は数秒

間内で行うことが望ましい。なぜなら、本発明の方法を半導体デバイスに適用する場合に、例えばGaAs基板上に半導体層を形成する場合、GaAs基板表面の温度上昇期間が長すぎると基板中のAs成分が脱離する場合があるからである。

【0014】パルス状の光ビームまたはヒーター等による基板の表面の加熱と同時に、または該加熱より少し遅れて第二原料化合物を供給して基板表面に吸着された第一原料化合物分子と反応させる。第二原料化合物は前記定常温度より100～200℃上昇した温度範囲では一分子層より多くは堆積しないために、第一原料化合物と第二原料化合物から得られる一分子層薄膜、例えばGaAs等の第3族-第5族化合物の一分子層薄膜が形成される。

【0015】本発明で用いられるパルス状の光ビームまたはヒーターとしては、特に限定はないが、効率良く基板の表面を加熱できる近赤外線、長波長側の可視光線が好ましい。本発明の化合物薄膜形成方法は半導体レーザの量子井戸活性層の膜厚制御等の半導体デバイスの膜厚制御に利用できる。また、本発明は結晶性を問題にしない材料、例えば、X線導波路材料に一分子層単位で薄膜を形成する場合に適用できる。

【0016】

【作用】本発明によれば、基板の上に一分子層飽和吸着が起こる定常温度領域で第一原料化合物を基板の上に供給すると一分子層飽和吸着が形成される。その後、基板表面の温度を一定温度上昇させ、前記基板の表面の加熱と同時に、または該加熱より遅れて第二原料化合物を供給して基板表面に吸着された第一原料化合物分子と反応させると、第一原料化合物と第二原料化合物との反応は促進され、また、第一原料化合物に由来する化合物薄膜形成に不要な分子または反応によって生じる化合物薄膜形成に不要な分子である炭素化合物等の脱離を促進させることができる。

【0017】こうして、化合物薄膜中に取り込まれる炭素成分濃度を大きく減少させることが可能となる。さらに、化合物薄膜が結晶の場合は基板表面の前記温度上昇によって結晶表面の原子の動きを促進させることができ、結晶欠陥の生成を減少させることもできる。

【0018】また、パルス状の光ビームのパルス幅を短くすることによって、温度上昇が基板表面の極めて浅い領域のみに制限されるので、光ビームの照射を停止した後の基板表面の温度は、基板表面から基板内部への熱拡散によって定常温度まで急速に下降する。その後、再び第一原料化合物を供給する。このように基板表面の温度を急上昇および急冷却させ、第一原料化合物の供給時の温度を一定にして結晶成長等の化合物薄膜形成を繰り返すことによって、不純物としての炭素濃度および結晶欠陥が減少した高品質な化合物薄膜が形成される。

【0019】

【実施例】本発明の実施例を図面とともに説明する。本実施例は図4の装置を用いて、GaAsの化合物薄膜を形成する方法である。図4の装置において、キャリアガスとしての水素ガス1、第一原料化合物としてのトリメチルガリウム(TMG)2、第二原料化合物としてのアルシン(AsH₃)3はそれぞれガスバルブ4を介して反応炉5内に供給され、排気口6を通して排気される。反応炉5はGaAs基板7の表面を光ビーム(本実施例では波長500~2000nmの近赤外線等を用いた)8で照射するための平坦で透明な石英ガラスからなる窓9を備え、かつGaAs基板7を一分子層形成のための定常温度(約500℃)に加熱するためのヒーター10を設けている。反応炉の窓9の外側には、光ビーム8の照射時間を制御したパルス状の光ビームとするためのシャッター11を備えている。

【0020】この製造装置において、まず反応炉5内のヒーター10の上にGaAs基板7を置き、約500℃の温度に加熱する。水素ガス1を3リットル/分の流量で流し、反応炉5内を1.00mbalの一定圧力に保つ。一サイクル当たり 2×10^{-7} モルのTMG2を反応炉5内に供給する。TMG2の供給後、反応炉5内の基板7に吸着されないTMG2を水素気流で取り去るためのパージ時間(1秒)をおく。次いで、シャッター11の開閉制御によりGaAs基板7表面をパルス状の光ビーム8で照射して、基板7の表面温度を約650℃に上昇させる。光ビーム8の照射と同時に、一サイクル当たり 3×10^{-5} モルのAsH₃3をガスバルブ4でパルス状にして反応炉内に供給する。ついで、再び過剰なAsH₃3を水素気流で取り去るためのパージ時間(1秒)をおく。

【0021】このように、TMG2とAsH₃3を交互に反応炉5内に供給する。光ビーム8による加熱停止後は基板表面温度が定常温度まで減少した後で、再びTMG2を供給する。このサイクルを繰り返すことでGaAsの薄膜を基板7上に製造することができる。なお、この基板7の加熱温度やTMG2、AsH₃3のガスなどの供給量については適宜に変更することができる。

【0022】図1は、これらの原料化合物2、3のガスの供給および光パルスについての時系列を示す。TMG2を1秒間供給し、基板7表面に飽和吸着させる。そして、1秒間のTMG2のパージ時間を置いて光パルス8を1秒間照射する。この時の基板7の表面温度は、定常温度(T₀: 500℃)から(T₀+ΔT: 500+150℃)まで上昇する。このとき基板7表面に飽和吸着されたTMG2から生成する炭素成分は基板7の表面から脱離する。

【0023】このことを図5で説明する。化合物薄膜の発光スペクトルの測定から結晶品質の評価を行った。図5に示したように、光パルスを照射しないで350℃で作製した薄膜からの発光スペクトルのピークは1.47

8eVに現れた。これは炭素不純物による発光ピークに対応しており炭素濃度が高いことを示す。一方、光パルスを照射して作製した薄膜からの発光スペクトルのピークは高エネルギー領域の1.497eVに現れた。これは炭素不純物濃度の低い純度の良い薄膜からの発光に対応している。従って、光パルス照射によって薄膜中の炭素成分濃度が著しく減少したことを示している。

【0024】光ビーム8の照射開始と同時にAsH₃3を2秒間供給する。次いで、1秒間のAsH₃3ガスのパージ時間を置き、この間に基板7表面の温度を定常温度(T₀: 500℃)まで下降させる。この様にして一サイクルのGaAsの一分子層の結晶成長が終了する。この操作をn回繰り返すことによってn層のGaAs層を形成させる。

【0025】また、As成分が供給される前にTMG2により形成される膜から不要成分を脱離させるためには光ビーム8の照射開始より遅れてAsH₃3を供給する方法も採用できる。図2には光ビーム8の照射開始タイミングより少し遅れてAsH₃3を供給する場合の例を示し、図3には光ビーム8の照射後、基板7の表面温度が定常温度に戻ってから、AsH₃3を供給する例を示す。なお、その他の条件は図1の場合と同様である。

【0026】この様に、光ビームの照射によって基板7表面の温度が上昇しても、TMG2の供給時はGaAs基板7温度を定常温度(T₀: 約500℃)に保つことによって一分子層飽和吸着の条件を維持し、単原子層制御結晶成長が可能である。このとき、TMG2供給後の短時間の温度上昇によって結晶の欠陥がなくなり、品質が向上する。また、発光強度が50倍程に大きくなる結果が得られた。このことは、結晶品質が向上したことを示す。なお、本実施例において基板温度の定常温度を約500℃としたが、これは反応装置の大きさ等の影響で適宜最適温度を選択することができる。

【0027】

【発明の効果】以上説明した通り、この発明によって優れた品質を持ち、一分子層オーダーの膜厚制御性を有する化合物薄膜の形成が可能になり、さらに次のような効果がある。

(1) 膜厚の制御が一分子層単位で精密にできる。

(2) 化合物薄膜が結晶の場合は、その品質が大きく改善され、例えば量子井戸活性層の膜厚制御が容易になり、高性能の半導体レーザ等の半導体デバイスの作製が容易になる。

(3) 本発明によるALE方法は前記半導体素子製造またはX線導波路材料製造等への適用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の原料ガス供給、光パルス、および基板温度を時系列で示した概念図である。

【図2】 本発明の一実施例の原料ガス供給、光パルス、および基板温度を時系列で示した概念図である。

【図3】 本発明の一実施例の原料ガス供給、光パルス、および基板温度を時系列で示した概念図である。

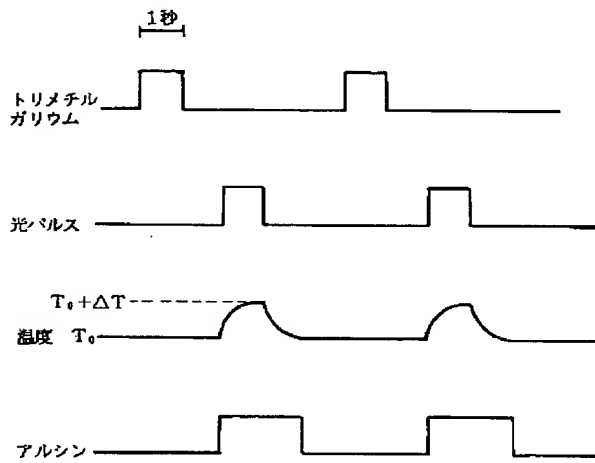
【図4】 この発明の方法に用いる製造装置の一例を示した構成図である。

【図5】 光パルス照射割合に対する発光スペクトルピーク位置を示した図である。

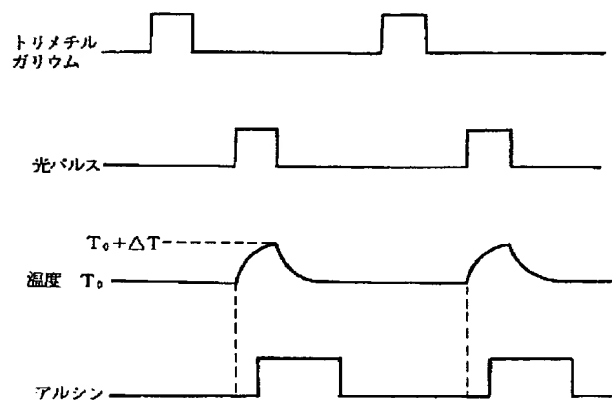
【符号の説明】

1…キャリアーガス（水素ガス）、2…第一原料化合物（トリメチルガリウム）、3…第二原料化合物（アルシン）、4…ガスバルブ、5…反応炉、6…排気口、7…GaAs基板、8…光ビーム、9…窓、10…ヒーター、11…シャッター

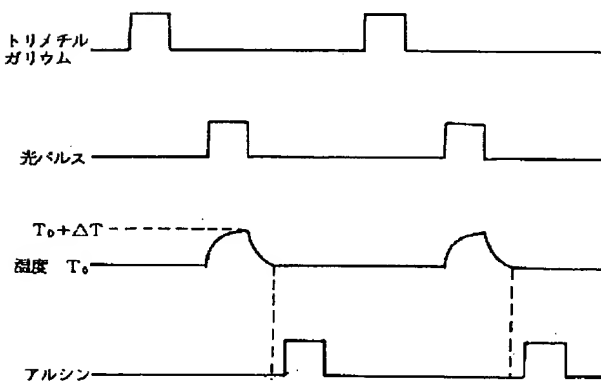
【図1】



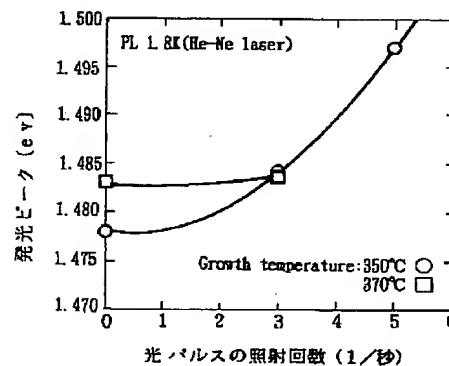
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

